

文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業 産総研 微細構造解析プラットフォーム **令和3年度 第2回地域セミナー**

日時:2021年12月21日(火)13:00~17:45

子相らに

分析機器のこれからを展望する

分析機器は機能性材料の開発や食品・医薬品などを含む種々の化学 物質の試験・評価に欠かせません。一方機器自体の研究開発も日々 進められ、新たな機器や技術が続々と登場しています。さらに分析 計測技術は多くの基盤技術に支えられ、その進歩を実現しています。 本セミナーでは、産総研の研究成果である分析機器・技術とそれら の先端ナノ計測施設(ANCF)での公開利用方法の紹介および分析 計測技術を先導する基盤技術の卓越した研究成果のご講演を通して、 最先端の分析機器のこれからを皆様とともに展望したいと思います。

無料

オンライン

ANCFは文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の微細構造解析プラットフォーム及び今年度より同省 マテリアル先端リサーチ<mark>インフラ事業(ARIM)に参</mark>画しています。







Nanotechnology Platform



 ◆主催 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 四国センター 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 先端ナノ計測施設(ANCF) with 産総研微細構造解析プラットフォーム and 産総研マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM)
 ◆共催 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム



文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業 産総研 微細構造解析プラットフォーム 令和3年度 第2回地域セミナー



13:00-13:15	開会挨拶・概要および趣旨説明		中村 健
	I. 先端ナノ計測施設(ANCF)(つくば)の紹介(1)		
13:15-13:35	陽電子プローブマイクロアナライザー装置(PPMA)	<u>装置概要</u>	満汐 孝治
13:35-13:55	超伝導蛍光収量X線吸収微細構造分析装置(SC-XAFS)	<u>装置概要</u>	志岐成友・藤井剛
13:55-14:15	超伝導蛍光X線検出器付走査型電子顕微鏡(SC-SEM)	<u>装置概要</u>	藤井 剛

14:15-14:35	極端紫外光光電子分光装置(EUPS) 装置	置概要	石塚 知明
	~休憩~		
	II. 特別講演 ~分析計測の基盤としての材料とものづくり技術	討~	
14:45-15:15	超低ガス放出チタン材料による極高真空実現への挑戦		栗巣普揮 (山口大)
15:15-15:45	多層薄膜構造の作製とその分析計測への応用		竹中久貴 ((株)トヤマ)
	~休憩~		
	III. 先端ナノ計測施設(ANCF)(つくば)の紹介(2)		
15:55-16:15	リアル表面プローブ顕微鏡(RSPM) 装	<u>置概要</u>	井藤 浩志
16:15-16:35	可視-近赤外過渡吸収分光装置(VITA) 装	置概要	細貝 拓也

16:35-16:55	固体NMR装置(SSNMR) 装置概要	服部 峰之
16:55-17:05	利用方法説明	松林 信行
17:05-17:10	閉会挨拶	原市 聡

17:15~17:45 ANCF個別相談会

ANCF各装置の個別の相談時間を設けます。ご希望の方はお申し込みの際にお申し出下さい。 但し、ご希望に添えない場合がありますので、ご了承下さい。 文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業 産総研 微細構造解析プラットフォーム 令和3年度 第2回地域セミナー

13:00-13:15 開会挨拶・概要および趣旨説明 ANCF: 大田の Characterization Facility 先端分析計測でナノ材料などの開発を支援 ANT Part (1) 中村 健

市販の装置で出来ない課題解決にチャレンジ

産総研では、7つの研究領域が全国各地の研究拠点にて材料の開発、新 規材料を用いたデバイスの開発、材料やデバイスを計測・分析・評価す る技術の開発など、次世代を牽引する産業技術の研究開発に総合研究所 として多面的・包括的な観点から取り組んでいます。

計測機器・分析機器の研究開発では、新たな物理現象を利用したオリ ジナルな機器の開発や既存の技術の改良と高度化による性能の向上(確 度・精度の向上(不確かさの低減)、感度・検出限界・選択性・測定範 囲などの向上と拡大など)を実現し、これら新たな分析機器や技術の実 用化を通じて材料開発の促進に貢献します。一方、これら機器の大型 化・複雑化、高度な技巧を必要とする運転操作、試料取扱の緻密な作業 などにより、ユーザーである材料の研究開発者や生産現場などの技術者 の皆様が業務の一環として容易に測定することが難しくなってきている ことも事実です。

そこで産総研では共用施設[1]の一つとして、先端分析機器の公開利用

本日のセミナーでは、ANCFで公開している産総研独自開発の7つの先端計測分析装置及び技術を装置担当者がご紹介した上で、ご利用方法も 説明いたします。また分析計測技術を支える基盤技術を先導するお二人 の先生に解説いただきます。これらを通じて、分析機器の現状とこれか らを考えてまいりたいと思います。





を目的とした先端ナノ計測施設(ANCF)を産総研つくばセンター内に設置して、産総研の研究成果である先端分析機器と技術を皆様のご利用に供しております。実際には、当該装置の研究開発に携わり装置を熟知した研究者が皆様のご利用をお手伝いします。文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業[2]微細構造解析プラットフォームおよび本年度より新たに同省のマテリアル先端リサーチインフラ事業(ARIM)[3]にも参画して、市販の計測分析装置では困難な課題の解決に挑戦しています。

 [1] 産総研共用施設の紹介ページ: <u>https://unit.aist.go.jp/tia-co/orp/</u>
 [2] 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の紹介ページ: <u>https://www.nanonet.go.jp/</u>
 [3] 文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ(ARIM)事業の紹介ページ: <u>https://www.nanonet.go.jp/pages/arim/</u>



文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業 産総研 微細構造解析プラットフォーム 令和3年度 第2回地域セミナー



13:15-13:35 **陽電子プローブマイクロアナライザー(PPMA)** ^{満汐孝治}

原子空孔・ナノ空隙分布イメージング

測定例:水素脆化鋼材の原子空孔評価

陽電子マイクロビーム





マルテンサイト 鋼 水素チャージ無・応力無 水素チャージ無・応力有(75時間) 水素チャージ有・応力有(75時間)



● PPMAの動作原理と3次元空孔分布イメージング

陽電子プローブマイクロアナライザー(PPMA)は、電子線形加速器で発生 させた高強度陽電子マイクロビームを利用して、材料中の原子空孔やナ ノ空隙のサイズ分布を可視化する走査型の陽電子顕微鏡です。微小試料 や高分子複合材、延伸鋼材などの局所空孔分析に利用することができま す。 T. Doshida et al., ISIJ International, **52**, 198 (2012)

●水素脆化による原子空孔の形成

PPMAを用いて鋼材の水素脆化と原子空孔の関連性を評価しました。水素 脆化鋼材では、破断部の近傍で原子空孔や空孔が集積した空孔クラス ターが形成されることが明らかになりました。

13:35-13:55 超伝導蛍光収量X線吸収微細構造分析装置 (SC-XAFS) 志岐 成友·藤井 剛

超伝導検出器を用いた超高分解能EDS

利用例:SiC中の微量窒素







●装置外観と典型的蛍光X線スペクトル

本装置は、高エネルギー加速器研究機構・放射光施設の軟X線ビームラインを光源として用い、超伝導検出器(STJ検出器)を用いたエネルギー分散型X線分析(EDS)により、蛍光収量法によるX線吸収スペクトルを測定します。超伝導検出器の優れたエネルギー分解能が、微量の軽元素・遷移金属元素の部分蛍光収量測定を実現します。

SiCに含まれる微量窒素(400ppm)

イオン注入後、およびアニール後に窒素ドーパントが格子のどこにある かを明らかにするため、窒素Ka線の蛍光収量を用いて窒素K吸収端のX線 吸収スペクトルを測定しました。図中の赤が試料のX線吸収スペクトル、 緑と青がシミュレーションの結果です。ドープされた窒素は、イオン注 入直後に炭素と置換されること、アニールにより構造がほとんど変わら ないことが明らかになりました

文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業 産総研 微細構造解析プラットフォーム 令和3年度 第2回地域セミナー

13:55-14:15 **超伝導蛍光X線検出器付走査型電子顕微鏡** (SC-SEM) ^{藤井剛}

超高分解能EDSを搭載したSEM



利用例:耐熱鋼中の析出物の分析



● 析出物の組成分析および鉄の化学状態分析

軽元素(B,C,N,O…)は耐熱鋼などの構造材料の特性に非常に影響を及ぼします。 軽元素の影響を調査し、性能を向上させるためには、軽元素の空間分布を評価 することが非常に重要であります。図(a)に9%クロム鋼のSEMイメージを示 します。黒色や白色のサブμmの析出物があることが分かります。黒い析出物 の組成分析を行うため、Point1と2の特性X線スペクトルをSC-SEMで測定しま した(図(b))。Point1では、25 eVしか離れていないCr-LαとO-Kαを明瞭に分 離でき、一方で、Point2では、微弱なN-Kαを計測、また、 Point1に比べ3倍 程度のO-Kαを計測しました。これらの結果から黒色の析出物が大量の酸素、 微量の窒素を含むクロム鋼になっていることが分かりました。さらに、鉄のL 線のLα線とLβ線の強度比較(図(b))から、酸素は多く含まれるものの、鉄と 酸素が結合していない(酸化鉄ではない)ことが分かりました。SC-SEMでは、 このような従来のSEM-EDSでは困難な微量元素分析や化学状態分析が可能で す。



●装置外観と典型的X線スペクトル

本装置は、超伝導検出器(STJ検出器)を用いたエネルギー分散型X線分析 (EDS)装置を、電界放出形走査電子顕微鏡に搭載しております。この 超伝導検出器は、半導体X線検器に匹敵する効率(10 msr)と結晶分光 器と同程度のエネルギー分解能(<10 eV)を両立し、従来のSEM-EDS装 置では測定困難な分析を可能にします。

14:15-14:35 **極端紫外光光電子分光装置(EUPS)**











Overview of the EUPS system

高出力短パルスレーザーをBN丸棒ターゲットに照射し、生成したプラ ズマからのホウ素イオンの輝線(255.2eV)を楕円鏡で試料上に集光し ます。試料から放出される電子を飛行管で遅延させ、電子の到達時間を 運動エネルギーに変換してエネルギースペクトルを得ます。

粉体を含む固体試料の最表面原子層(0.5 nm程度)の電子状態を分析 できる、などの特徴があります。



Removal of contamination on MgO by heating

EUPSは、光電子の脱出深さが0.5 nm程度であるため、単原子層の付着物が検出できます。通常のXPSでは測定困難だったごく微量の汚染物がEUPSで検出でき、汚染源の特定に結び付き、プラズマディスプレイ用電極保護絶縁膜の製造プロセスが改良できました。

文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業 産総研 微細構造解析プラットフォーム 令和3年度 第2回地域セミナー



II. 特別講演 ~分析計測の基盤としての材料とものづくり技術~

14:45-15:15 超低ガス放出チタン材料による極高真空実現への挑戦

山口大 栗巣 普揮

はじめに

最近、ナノテクノロジー技術の進展とともに、デバイスのさらなる微細化・高集積化の要請から、デバイ ス製造用真空装置には10⁻⁶ Pa以下の超高真空が必要である。また、大型放射光施設や大強度陽子加速施設な どの先端学術装置では、10⁻⁶ Pa以下の超高真空から10⁻¹⁰ Paの極高真空が必要である。このように、超高真空 /極高真空を発生し安定に維持することの重要性が高まっている。

真空装置の圧力p[Pa]を低減するには、真空材料(構造材料など)から放出されるガスを低減することが 重要となる。単位時間・単位面積あたりに真空材料から放出されるガス量をガス放出速度(q[Pam³s⁻¹m⁻ ²])と呼ぶ。真空装置を10⁻⁸ Pa以下に到達させるには、 $q = 10^{-10}$ Pam³s⁻¹m⁻²以下のガス放出速度が必要とされ る。

このような背景の下、筆者らはチタン材料に着目し、表面処理したチタン材料が超低ガス放出速度を有する ことを実証し、そしてチタン製真空装置を開発してきた。



図1に化学研磨処理を施したJIS 2種チタンとステンレス鋼の150℃×20hベーキング後のガス放出速度の温 度変化を示す。ステンレス鋼のガス放出速度は室温で1.0×10⁻¹⁰ Pam³s⁻¹m⁻²であった。この値はベーキング 後の他者測定値と同等であった。一方、JIS 2種チタンのガス放出速度は室温で6×10⁻¹³ Pam³s⁻¹m⁻²であった。 (室温測定では測定下限値であったことから、高温のガス放出速度データから外挿。) この値はステンレス 鋼のそれと比較して2桁以上低い値であった。また、このガス放出速度はステンレス鋼やアルミニウム合金 で得られているガス放出速度の文献値と比較しても低い値であった。このことから、JIS2種チタンは超低ガ ス放出特性を持つことがわかる。

図2に開発したチタン製の真空容器と電流導入端子や真空バルブなど真空部品の写真を示す。真空容器の フランジは、無酸素銅ガスケットによる真空シール部の損耗を回避するために高硬度なチタン合金(KS100, (㈱神戸製鋼所製)を用いた。また、電流導入端子では、チタンとセラミックの異種接合の課題を克服した。 以上により、チタン製真空装置の生産技術を確立した。実際、チタン製真空装置は10⁻¹⁰ Paの極高真空を実 現している。

現在チタン製真空製品は、次世代加速器電子銃や高分解能な質量分析装置、そして先端デバイス製造装置 などに実用されている。講演では、チタン材料の超低ガス放出評価と実用展開について述べる。

※この研究開発はNEDO産業技術研究助成事業(2001~2005年度)、科学研究費補助金(2012~2014年度) の助成及び補助を受けた。また、この研究開発は機械加工・表面処理・真空装置メーカーなど多くの民間 企業との連携により行った。







図1. JIS 2種チタンとステンレス鋼(SUS304L)の 150°C×20hベーキング後のガス放出速度の温度変化. (流路切替ガス放出速度測定装置(㈱アルバック製・特別) 仕様)で測定。)

図2. チタン製真空容器(上左) と各種真空部品(上右)と極高 真空到達のチタン製装置(下) の写真.

文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業 産総研 微細構造解析プラットフォーム 令和3年度 第2回地域セミナー



II. 特別講演 ~分析計測の基盤としての材料とものづくり技術~

15:15 - 15:45

多層薄膜構造の作製とその分析計測への応用

(株)トヤマ 竹中久貴

はじめに

X線やEUV(Extreme Ultra-violet:極端紫外線)の波長領域では物質が大き な吸収をもっため、可視領域などで使われるレンズやプリズムのような透過型 で優れた集光・結像機能や分光機能を持つ光学素子が存在しない。このため、 この波長領域では同様の機能を持たせた反射型多層膜ミラーが使用されている。 集光性能が良く、収差の問題が少なく、また分光機能も持つ直入射型の多層膜 ミラーはEUVリソグラフィなどに活用されている。ここでは、多層膜ミラーの作 製法、性能、多層膜ミラーを活用した製造装置、分析計測装置、更に、多層薄

膜構造を利用した素子やその素子を用いた分析計測装置の例を紹介する。

(内容)

X線やEUV用の多層膜ミラーは基本的に重元素層と軽元素層を一定の厚みで規 則正しく積み重ねた構造をしている。これにX線やEUVが入射するとブラッグ反 射が生じ、これらの光を反射する鏡のように見える(下図参照)。たとえば適 切に設計・製作されたMo層とSi層を交互に繰り返し積層したMo/Si多層膜ミ ラーでは直入射角近傍でも波長が13nm近傍で70%程度の反射率を示す。このよ うな多層膜ミラーは最先端微細半導体回路描画用のEUV露光装置、EUV露光で使 用される転写マスクの欠陥検査装置、EUV光電子分光装置、天体やプラズマ観 察用の望遠鏡などに使用されている。

また、多層薄膜の1層の厚みはnm~10数nmにすることが多いが、この厚さの 薄膜構造を利用し、硬X線を数nm~数10nmに集光する素子や多層薄膜をエッチ ング加工することで得られる凹凸の微細構造を利用した計測用素子が作られて いる。これらの例のいくつかについて述べさせていただく。



図 多層膜ミラーの構造とX線反射

文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業 産総研 微細構造解析プラットフォーム 令和3年度 第2回地域セミナー

15:55-16:15 **ナノスケールで材料・デバイスの機能を探る** - リアルププローブ顕微鏡 - ^{井藤 浩志}

複合材料・ナノデバイスのオペランド計測



図1 オペランド計測可能なナノプローブ装置とその付帯 設備の一部(ナノ計測機器校正用に開発した標準試料等)

●デバイスの動作状態、力学的な応力・歪のある等中で、

実環境でのリアルタイムナノプローブ計測





●テハイスの動TF1A感、力子的な心力・主のめる寺中で、 形状・電位・弾性率などのオペランド計測

各種試料処理、校正方法の提供

- ・標準試料: 探針形状評価、半導体キャリア濃度、 各種分光測定校正用標準試料
- ・校正機器: カンチレバーばね定数校正(真空仕様のレーザー ドップラー干渉計)
- ・付帯設備:研磨装置、断面作成用イオンミリング装置、 表面(プラズマ)クリーニング装置、
- レーザーマーキング装置(測定位置マーク等)

図2 現像液を潅流して数十秒毎に撮影した半導体用レジスト現像過程のその場観察(5x5µm²視野のAFM) 像)

カーボンナノファイバー(CNF)付の探針を利用して、1~60秒に1フレーム程度の走査速度でリアルタイム観察を行うことができる。図2は、5x5µm2の視野を1フレーム10秒で撮影した例である。本レジストでは、均等に現像されていくが、細かく見ていくと、線間が広い部分かが速く現像され、最後に、細かいパターンが均質に現像されていくことがわかる。

16:15-16:35 **可視-近赤外過渡吸収分光装置(VITA)**

細貝 拓也

一種総研

光反応の超高速スナップショット計測

利用例:可視光水分解光触媒 $Y_2Ti_2O_5S_2$





●過渡吸収分光法(上)と光反応過程のイメージ(下)

本装置は、フェムト秒パルスレーザーを励起光源として用いて、様々な 材料中の複雑な光反応ダイナミクスを検出光の波長(240 nm ~ 11 μm) および透過率の時間変化(ΔAbs)から明らかにすることができます。過渡 吸収測定だけでなく、過渡発光の時間測定にも対応しています。

・ た)酸硫化物光触媒Y₂Ti₂O₅S₂の光照射1ピコ秒経過時 点での光励起キャリア濃度を基準とした光励起キャリア 濃度の時間変化 および(右)それに基づく性能予測。 写真は、測定に用いた粉末状のY₂Ti₂O₅S₂。

粉末酸硫化物光触媒Y₂Ti₂O₅S₂における光励起キャリア寿命などの物性データの抽出に成功し、物性データとシミュレーションを組み合わせ、変換効率 10%を達成する条件を明確化しました。粉末光触媒の大幅な性能改善への貢 献に期待されます。

文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業 産総研 微細構造解析プラットフォーム 令和3年度 第2回地域セミナー

16:35-16:55

固体 NMR 装置(SSNMR)



一種総研

固体NMR装置(公開装置)



●固体NMR装置(600MHz)
 ワイドボア超伝導磁石タイプ
 固体高分解能測定
 多核種対応(¹H~²⁰⁷Pb)
 二次元にも対応

 ・固体NMR装置(200MHz)
 ・ワイドボア超伝導磁石タイプ
 ・固体高分解能測定
 多核種対応(¹H~²⁰⁷Pb)
 ニ次元にも対応

●固体NMR装置 (20MHz) 永久磁石卓上型

緩和時間測定

拡散係数測定

¹H専用

利用例:発光性分子の構造解析



I	RF irradiation and signal
I	detection

Ri transmit and receive

固体NMR装置(600MHz)説明写真 Picture of SSNMR equipment (600MHz)

●装置外観と何を測定するか/できるか?

固体試料を対象とし、原子が持つ核スピンをプローブとして、局所構造 およびダイナミクスを原子・分子レベルで測定する装置です。固体試料 を高速回転(0~60,000回転/sec)させて高分解能NMR測定する。溶媒 に溶かすと構造変化する物質(高分子・ゴム・蛋白質etc.)でも、そのまま の状態で分析できる。気体・固体・半固体試料の分子結合状態を解析で きる。 が期待されている。[2,2]パラシクロファンの架橋部位はエチレン基 (-CH2-CH2-)が使われているが、ケイ素に修飾したジシラシクロ ファンは発光性が期待される。

有機ジシラン化合物の分子構 造と¹³C CP/MAS NMRスペク トル温度変化

● ジシラシクロファンの¹³C CP/MAS NMR温度変化

有機ジシラン化合物が固体状態で発光を示す。固体におけるコンフォ メーション変化を調べるため、¹³C固体高分解能NMRスペクトルを測定し た。測定周波数は150.97 MHzである。メチル基領域の温度変化を示す。 向きの異なる2種類のメチル基が存在し、チオフェン環の向きによって 2種類の立体異性体が有り、運動がない時は4本の共鳴線が観測される。 固体中ではコンフォメーション変化が起きていないことを示している。

16:55-17:05 利用方法説明 ANCF部 先端ナノ計測 (ANCF) 利用方法のご案内 KIT Nanocharacterization Facility 松林 信行

研究支援の形態

公開機器の利用形態は図に示すように5種類に分けられ、それぞれ、利 用結果が公開できる場合はナノテクノロジープラットフォーム事業で、 非公開の場合は自主運用で支援させていただきます。約款による利用で は各装置、利用形態により利用時間単価は異なりますが、「利用結果公 開」の場合は割安になっています。イノベーション推進の観点などから、 できるだけ「利用結果公開」での利用をお願いしています。

手続きの流れ

IBEC支援申請手順(会員登録)→(ユーザー登録)→(支援申請(事前相談申請))



